

حذف فلزات سنگین از خاک‌های آلوده با استفاده از EDTA

به روش ستونی (پیوسته و پالسی)

صابر حیدری، شاهین اوستان*، محمدرضا نیشابوری و عادل ریحانی تبار^۱

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۲/۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۳/۱۲/۲)

چکیده

پيامدهای انباشت فلزات سنگین در خاک خطرناک و نگران کننده است. یکی از روش‌های آلودگی زدایی این فلزات از خاک استفاده از کی‌لیت کننده‌ها و به‌ویژه EDTA است. در این تحقیق حذف Zn، Pb و Cd از سه خاک سطحی (با میزان کل این فلزات به ترتیب ۱۰/۵، ۵۵/۸ و ۸۰/۶ میلی مول بر کیلوگرم خاک) جمع‌آوری شده از اطراف کارخانه سرب و روی زنجان به روش استخراج ستونی (شامل پیوسته و پالسی)، با استفاده از استخراج کننده $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (۱۰۰ میلی مول بر کیلوگرم خاک خشک) و با شدت جریان K_s ۰/۵ مورد بررسی قرار گرفت. در آزمایش‌های مقدماتی، جریان محلول به دلیل کاهش هدایت هیدرولیکی خاک متوقف گردید. لذا، آزمایش‌های روش ستونی پیوسته در حضور محلول زمینه نیترا کلسیم و آزمایش‌های روش ستونی پالسی در حضور این محلول زمینه و تنظیم pH در ۸ انجام گرفت. نتایج نشان داد که متوسط درصد استخراج Cd و Pb در روش‌های پیوسته و پالسی تقریباً یکسان بود. در حالی که، میزان استخراج Zn در روش پیوسته به‌طور متوسط حدود ۱۳ درصد بیشتر از روش پالسی بود. وجود محدودیت غلظت EDTA برای کمپلکس کردن فلزات سنگین سبب تبعیت کارایی استخراج از ثابت پایداری کمپلکس‌های EDTA با این فلزات به صورت $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd}$ گردید. همچنین بر خلاف Zn و Cd، درصد استخراج Pb رابطه خطی مستقیمی با مقدار کل این فلز در خاک داشت. در حالی که غلظت Pb به‌طور متوسط فقط حدود یک بیستم غلظت Zn بود. منحنی‌های رخنه در هر دو روش ستونی پیوسته و ستونی پالسی ترتیب تحرک $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ را نشان دادند. به‌طور کلی، به‌نظر می‌رسد الگوی استخراج فلزات سنگین خاک‌ها نه تنها به نوع خاک بلکه به روش استخراج بستگی دارد.

واژه‌های کلیدی: آبشویی ستونی پالسی، آبشویی ستونی پیوسته، آلودگی زدایی، کارخانه سرب و روی، کمپلکس کردن

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه تبریز

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: oustan@tabrizu.ac.ir

مقدمه

پيامدهای انباشتگی فلزات سنگین در محیط زیست نگران کننده است و این به دلیل واکنش پذیری بالقوه، سمیت و تحرک آنها در خاک می باشد (۲۴). منابع فلزات سنگین در محیط زیست متنوع بوده و عوامل مؤثر بر توزیع، جذب و واجذب، انتقال و سمیت آنها نیز متعدد است (۱۰). یکی از روش های آلودگی زدایی خاک استفاده از استخراج کننده هاست. کی لیت کننده ها از جمله مؤثرترین استخراج کننده ها بوده و مزایای زیادی همچون: کارایی بالا، پایداری ترمودینامیکی بالای کمپلکس ها، انحلال پذیری بالای کمپلکس ها، جذب ناچیز در سطح ذرات خاک و تأثیر تخریبی کمتر در مقایسه با اسیدها دارند. با این حال، کی لیت کننده ها به دلیل گرانی و ضرورت بازیافت، کمتر در پروژه های وسیع آلودگی زدایی خاک مورد استفاده قرار می گیرند (۱۹). از کی لیت کننده ها به ویژه برای افزایش تحرک فلزات سنگین در گیاه پالایی خاک های آلوده استفاده می شود (۲۷). متداول ترین کمپلکس کننده ای که برای استخراج فلزات سنگین از آن استفاده شده EDTA می باشد. EDTA یک اسید کربوکسیلیک پلی آمین با فرمول شیمیایی $[CH_2N(CH_2CO_2H)_4]$ است که اغلب نمک دو سدیمی آن (Na_4H_4EDTA) مورد استفاده قرار می گیرد. این ترکیب کمپلکس های پایداری را با دامنه وسیعی از فلزات تشکیل می دهد، لذا توانایی بالایی در رهاسازی یون های فلزی دارد (۳۶). روش های آزمایشگاهی استخراج فلزات سنگین از خاک شامل روش های پیمانه ای (batch extraction) و ستونی (column extraction) می باشد. روش استخراج ستونی به عنوان روشی قابل قبول و سازگار با سینتیک رهاسازی-انحلال فلزات سنگین در شرایط طبیعی خاک شناخته شده است (۱۶). مهم ترین مزیت استخراج ستونی این است که ساختمان خاک دست نخورده باقی می ماند و بهتر می توان نتایج آن را به شرایط مزرعه ای تعمیم داد (۱۳). روش ستونی به دو صورت پیوسته (continuous addition) و پالسی (pulse addition) اجرا می شود. در روش پیوسته غلظت پایینی از استخراج کننده در

حجم زیاد و به صورت ممتد اضافه شده و عمل شستشو انجام می شود. درحالی که در روش پالسی غلظت بالایی از استخراج کننده در حجم کم و به یکباره اضافه گردیده و سپس محلول زمینه کار شستشو را انجام می دهد. آزمایشات ستونی سان و همکاران (۲۷) نشان داد که منحنی های رخنه برای استخراج فلزات سنگین مختلف در روش پالسی بسیار مشابه و در روش پیوسته بسیار متفاوت بود. نتایج نشان داد که در روش پالسی همه فلزات سنگین در یک حجم منفذی معین از خاک خارج شدند. درحالی که در روش پیوسته Cu زودتر از بقیه فلزات سنگین از خاک خارج شد. Zn و Cd نیز بعد از Cu از خاک خارج شدند. Pb نیز آخرین فلز خارج شده از خاک بود. نتایج آزمایشات پیمانه ای این محققان نیز کارایی استخراج یکسانی را برای همه فلزات سنگین مورد بررسی نشان داد. کدزیورک و بورگ (۱۵) در مطالعات ستونی خود گزارش کردند که با افزودن غلظت Na_4H_4EDTA مورد استفاده، کارایی استخراج Pb و Cd افزایش یافته ولی این کارایی با گذشت زمان به دلیل کاهش فراهمی Pb و Cd، افزایش غلظت Fe و Ca و کاهش هدایت هیدرولیکی خاک، کاهش نشان داد. کاهش هدایت هیدرولیکی به پراکنش ذرات خاک بعد از عبور آخرین جبهه جریان محلول EDTA که حاوی یون های حاصل از انحلال و قدرت یونی بالا بود، نسبت داده شد. هیل و همکاران (۱۴) نیز کاهش هدایت هیدرولیکی خاک در اثر انحلال کربنات کلسیم خاک و حضور حباب های گاز دی اکسید کربن در منافذ خاک را گزارش کردند که با افزودن $CaCl_2$ ، KOH، و یا هر دو به محلول K_4H_4EDTA هدایت هیدرولیکی ستون های خاک افزایش ولی کارایی استخراج Pb کاهش یافت. کاهش کارایی استخراج Pb نیز به کاهش حلالیت سرب، افزایش هدایت هیدرولیکی و کاهش ماندگاری محلول در ستون خاک نسبت داده شد. وگلین و همکاران (۳۳) میزان استخراج فلزات سنگین در واکنش به اسیدی کردن ستون های خاک با محلول $CaCl_2$ ۰/۰۱ مولار در pH=۳ را مورد مطالعه قرار دادند. آنان مشاهده کردند که تبادل با کلسیم و اسیدی کردن ثانویه بین ۶۵ و ۹۰

خاک‌ها، سه نمونه با مقادیر متفاوت فلزات سنگین انتخاب شده و آزمایشات در این سه نمونه انجام گرفت. در نمونه‌ها pH در عصاره اشباع (۲۳)، بافت با روش هیدرومتری (۱۱)، کربن آلی با روش اکسایش تر (۲۰) و کربنات کلسیم معادل با روش خنثی‌سازی با اسید و تیتراسیون (۱) و ظرفیت تبادل کاتیونی به روش چپمن (۵) تعیین گردید. مقدار کل فلزات سنگین (Zn, Cd و Pb) در خاک‌ها با استفاده از روش اسید نیتریک ۴ مولار (۲۵) تعیین گردید. به‌علاوه، جزءبندی فلزات سنگین نیز به روش اسپوزیتو و همکاران (۲۶) به انجام رسید و درصد جزءهای تبدلی، جذب شده، آلی، کربناتی و باقیمانده در سه خاک تعیین گردید. اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین با دستگاه جذب اتمی شیمادزو (مدل 6300) انجام شد.

به‌منظور انجام آزمایشات ستونی ابتدا ستون‌های خاک آماده گردیدند. ستون‌ها استوانه‌هایی از جنس PVC ۵۰۰ میلی‌لیتری مدرج به قطر داخلی ۵/۵ و طول ۳۰ سانتی‌متر بودند. هر یک از ستون‌ها با ۵۷۰ گرم خاک هوا خشک عبور کرده از الک ۲ میلی‌متری با جرم مخصوص ظاهری ستون یکنواخت پر شدند. برای اشباع ستون‌ها با محلول ۰/۰۱ مولار نترات کلسیم ارتفاع سطح محلول زمینه در ظرف متصل به زیر ستون‌ها به آرامی بالا آورده شد تا اشباع شدن خاک به تدریج انجام پذیرد. با توقف صعود کاپیلاری، سطح محلول یک سانتی‌متر بالاتر از سطح خاک در ستون‌ها برده شد تا از اشباع شدن کامل اطمینان حاصل شود. جرم مخصوص ظاهری خاک ستون‌ها، پس از نشست کامل خاک محاسبه گردید. (جرم مخصوص ظاهری به ترتیب ۱/۲۶، ۱/۲ و ۱/۳۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب برای خاک‌های ۱، ۲ و ۳ بودند). سرعت جریان از ستون خاک نیز با تنظیم ارتفاع خروجی در وسط ستون برابر با نصف هدایت هیدرولیکی اشباع (۰/۵ Ks) تنظیم شد. هدایت هیدرولیکی اشباع ستون‌های خاک پس از اشباع کامل و تثبیت خاک‌ها در ستون از طریق جریان ماندگار و به روش بار ثابت اندازه‌گیری گردید (۱۸) که برای خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب مقادیر ۱۴/۴، ۹ و ۷/۹ سانتی‌متر بر ساعت تعیین شد. استخراج فلزات سنگین

درصد از کل Zn، Cd و Pb خاک‌های آلوده را خارج کرد. چایاراکسا و اسریوری‌یانوفاپ (۴) مشاهده کردند که راندمان استخراج Cd در روش ستونی بین ۲۳ تا ۳۶ درصد بود و بیشترین استخراج از جزء تبدلی خاک صورت گرفت. به‌علاوه، در این تحقیق کارایی استخراج به روش ستونی کمتر از روش پیمان‌های بود. در روش ستونی به‌خصوص اگر خاک در ستون فشرده شده باشد محلول رهاسازی‌کننده شناس کمتری برای تماس با ذرات در برگیرنده فلزات سنگین خواهد داشت. ایوت و همکاران (۸) گزارش کردند که با کاهش pH، تداخل Fe در استخراج فلزات سنگین افزایش می‌یابد. با این حال، کارایی استخراج Pb با EDTA (۰/۰۲ تا ۰/۰۸ مولار) در pH زیر ۵ بالاتر بوده و با افزایش pH کاهش یافت. پاپاسیوسی و همکاران (۲۱) گزارش کردند که انحلال کلسیت در خاک‌های آهکی تقریباً ۹۰ درصد از EDTA را مصرف کرد، لذا توصیه کردند که برای استفاده از EDTA در استخراج فلزات سنگین از این خاک‌ها به مقدار آهک خاک توجه شود. بیشتر مطالعات استخراج فلزات سنگین از خاک به دلیل سادگی اجرا، با روش استخراج پیمان‌های انجام یافته و روش استخراج ستونی به دلیل مشکلات اجرایی کمتر مورد توجه قرار گرفته است. به‌علاوه، در این بررسی‌ها مقدار خروج فلزات سنگین بیشتر مورد توجه بوده و در مورد الگوی استخراج و نیز تأثیر روش استخراج بر این الگو کمتر مطالعه‌ای صورت گرفته است (۳۲). در این تحقیق سعی شده است تأثیر روش استخراج بر میزان و الگوی حذف فلزات سنگین سه خاک آلوده با استفاده از EDTA به روش استخراج ستونی مورد بررسی قرار گیرد.

مواد و روش‌ها

شش نمونه خاک از عمق صفر تا ۲۰ سانتی‌متری خاک‌های اطراف کارخانه سرب و روی استان زنجان تهیه گردید. نمونه‌ها پس از هواخشک شدن و عبور از الک دو میلی‌متری برای انجام آزمایش‌های بعدی نگهداری گردیدند. با اندازه‌گیری مقدار کل فلزات سنگین (Cd و Pb, Zn) در

از خاک در مقابل تعداد حجم منفذی ترسیم گردید. تعداد حجم منفذی از تقسیم حجم خروجی در هر زمان بر حجم منفذی (pore volume) تعیین شد. جرم مخصوص حقیقی خاک‌ها برای محاسبه تخلخل $2/65$ گرم بر سانتی‌متر مکعب در نظر گرفته شد.

در آزمایشات ستونی پیوسته جریان ماندگار با محلول Na_4H_2EDTA (به اختصار EDTA) با بار آبی ۲ سانتی‌متر برقرار گردید. غلظت و حجم عبوری محلول EDTA به نحوی انتخاب گردید که 57 میلی‌مول EDTA (معادل 100 میلی‌مول EDTA بر کیلوگرم خاک خشک) از ستون‌ها عبور نماید. با توجه به اندازه‌گیری مقدار کل Pb, Zn و Cd در سه خاک مورد آزمایش این مقدار EDTA برای استخراج کل سه فلز Pb, Zn و Cd خاک‌ها کافی بود. بدین منظور پس از به تعادل رسیدن خاک با محلول زمینه، هر ستون خاک با 5700 میلی‌لیتر محلول $0/01$ مولار EDTA با شدت جریان $0/5$ Ks شستشو گردید. به منظور بررسی هدایت هیدرولیکی خاک، این آزمایش در خاک شماره ۲ با و بدون محلول زمینه $0/01$ مولار نیترات کلسیم انجام شد و سپس آزمایش‌های دو خاک دیگر با توجه به نتایج به دست آمده، با به کارگیری این محلول زمینه به انجام رسید. با توجه به این‌که محلول $0/01$ مولار EDTA دارای $pH=4/6$ است، در این pH کلسیم کمپلکس قابل ملاحظه‌ای را با EDTA تشکیل نمی‌دهد (۲۵). در حجم‌های منفذی مناسب از محلول خروجی نمونه‌برداری و پس از عبور از کاغذ صافی (واتمن ۴۲)، pH آنها اندازه‌گیری گردید. سپس pH محلول‌ها با اسید نیتریک غلیظ به ۲ تقلیل داده شده و برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین Zn, Pb, Cd و Fe با دستگاه جذب اتمی در یخچال نگهداری شدند. به منظور انجام آزمایشات ستونی پالسی، 57 میلی‌مول EDTA با حجم محلول کمتر و غلظت بالا به صورت یک پالس به ستون‌ها افزوده شد. بدین منظور 285 میلی‌لیتر محلول $0/2$ مولار EDTA در محلول زمینه $0/01$ مولار نیترات کلسیم به یکباره به بالای ستون‌ها که قبلاً با محلول زمینه $0/01$ مولار نیترات کلسیم اشباع شده بودند، اضافه شد.

بعد از نفوذ محلول EDTA و رسیدن ارتفاع آن به سطح خاک، ستون‌ها با محلول زمینه $0/01$ مولار نیترات کلسیم با شدت جریان $0/5$ Ks شستشو شدند. در حجم‌های منفذی مناسب از محلول خروجی نمونه‌برداری و پس از کاغذ صافی واتمن ۴۲ pH آنها اندازه‌گیری گردید. سپس pH محلول‌ها با اسید نیتریک غلیظ به ۲ تقلیل داده شد و برای اندازه‌گیری غلظت فلزات سنگین Zn, Pb, Cd و Fe با دستگاه جذب اتمی در یخچال نگهداری شدند. به دلیل غلظت بالا و pH پایین محلول EDTA و آهکی بودن خاک‌های مورد مطالعه که باعث کاهش شدید هدایت هیدرولیکی خاک‌ها می‌شد، این آزمایش (با توجه به نتایج به دست آمده از اندازه‌گیری pH محلول خروجی در روش پیوسته) بار دیگر با استفاده از محلول‌های EDTA که pH آنها با محلول هیدروکسید پتاسیم برابر با ۸ تنظیم شده بود، انجام گرفت (۲۸). برای رسم نمودارها از نرم‌افزار Excel استفاده گردید.

نتایج و بحث

خاک‌ها

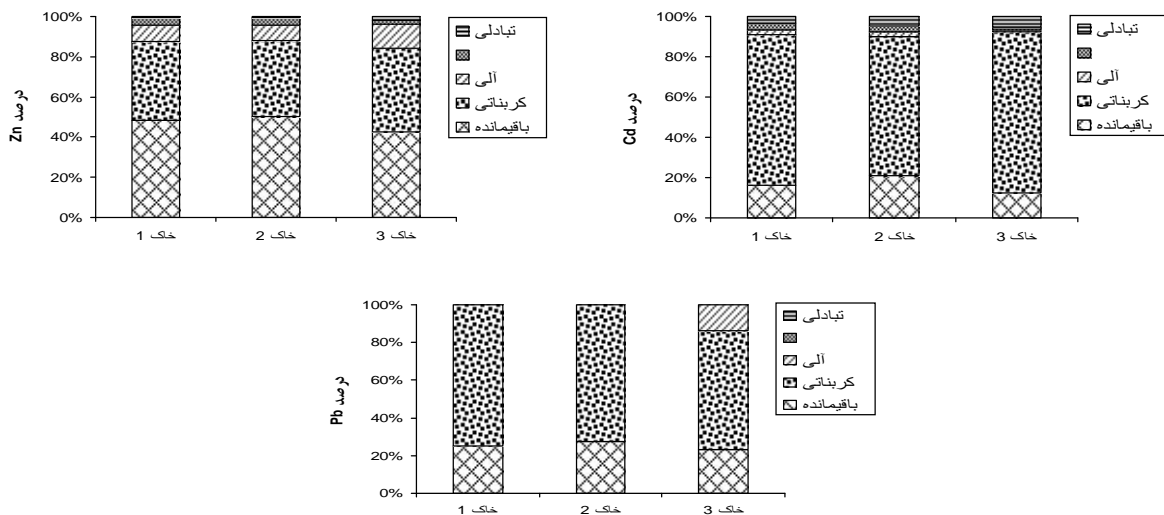
جدول ۱ مقدار کل فلزات سنگین Zn, Cd و Pb را در سه خاک مورد مطالعه نشان می‌دهد. به طوری که ملاحظه می‌شود، مجموع میزان فلزات سنگین اندازه‌گیری شده خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب $55/8$ ، $10/5$ و $80/6$ میلی‌مول بر کیلوگرم خاک می‌باشد. برخی ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی سه خاک مورد مطالعه نیز در جدول ۲ ارائه شده است. ملاحظه می‌شود که هر سه خاک نسبتاً ریز بافت و آهکی می‌باشند. به علاوه، صرف نظر از خاک شور شماره ۳، مقدار مواد آلی دو خاک دیگر قابل ملاحظه است. نتایج جزءبندی فلزات سنگین سه خاک در شکل ۱ ارائه شده است. توالی جزءهای Zn در هر سه خاک به صورت: تبدلی > جذب شده > آلی > کربناتی > باقیمانده، توالی جزءهای Pb در خاک‌های ۱ و ۲ به صورت: باقیمانده > کربناتی و در خاک ۳ به صورت: آلی > باقیمانده > کربناتی، بود. میزان جزءهای تبدلی، جذب شده و آلی برای خاک‌های ۱ و ۲

جدول ۱. مقدار کل فلزات سنگین Zn، Pb و Cd در خاک‌های مورد مطالعه

| شماره خاک | Zn (mmol kg ⁻¹) | Pb (mmol kg ⁻¹) | Cd (mmol kg ⁻¹) |
|-----------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| ۱ | ۵۲/۳ | ۱/۷۹ | ۱/۷۰ |
| ۲ | ۹/۱۷ | ۰/۴۰ | ۰/۹۲ |
| ۳ | ۷۴/۳ | ۵/۲۱ | ۱/۱۴ |

جدول ۲. برخی از ویژگی‌های عمومی خاک‌های مورد مطالعه

| شماره خاک | pH | EC (دس‌متر مربع) عصاره اشباع | بافت | درصد رس | OC (%) | CCE (%) | CEC (cmol _c kg ⁻¹) |
|-----------|-----|---------------------------------|------|---------|--------|---------|---|
| ۱ | ۸ | ۲/۱ | SCL | ۳۰ | ۲ | ۱۱/۱ | ۲۲ |
| ۲ | ۸ | ۰/۹ | CL | ۳۴ | ۱/۷ | ۱۴ | ۲۴ |
| ۳ | ۷/۶ | ۵ | SCL | ۲۳ | ۰/۳ | ۱۰/۹ | ۱۵ |



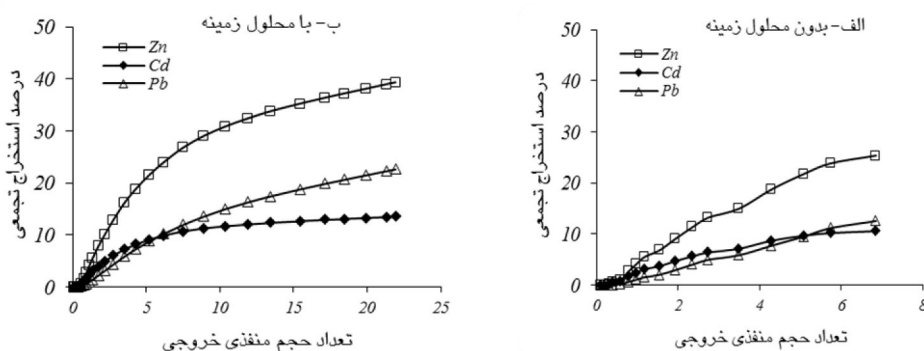
شکل ۱. درصد فلزات سنگین Zn، Cd و Pb در جزءهای سه خاک

آزمایشات ستونی پیوسته

منحنی‌های تجمعی استخراج فلزات سنگین

ترسیم مقادیر درصد استخراج تجمعی فلزات Zn، Cd و Pb با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA در آزمایش ستونی پیوسته با و بدون محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم در خاک شماره ۲ در شکل ۲ ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در حالت بدون استفاده از محلول زمینه (شکل ۲-الف)، بعد از

و میزان جزءهای تبادلی و جذب شده برای خاک ۳ در حد تعیین مقدار دستگاه جذب اتمی نبود. توالی جزءهای Cd در هر سه خاک به صورت زیر بود: تبادلی > جذب شده > آلی > باقیمانده > کربناتی. به طوری که ملاحظه می‌شود Zn، Cd و Pb سه خاک مورد بررسی بیشتر در جزءهای کربناتی و باقیمانده حضور دارند.

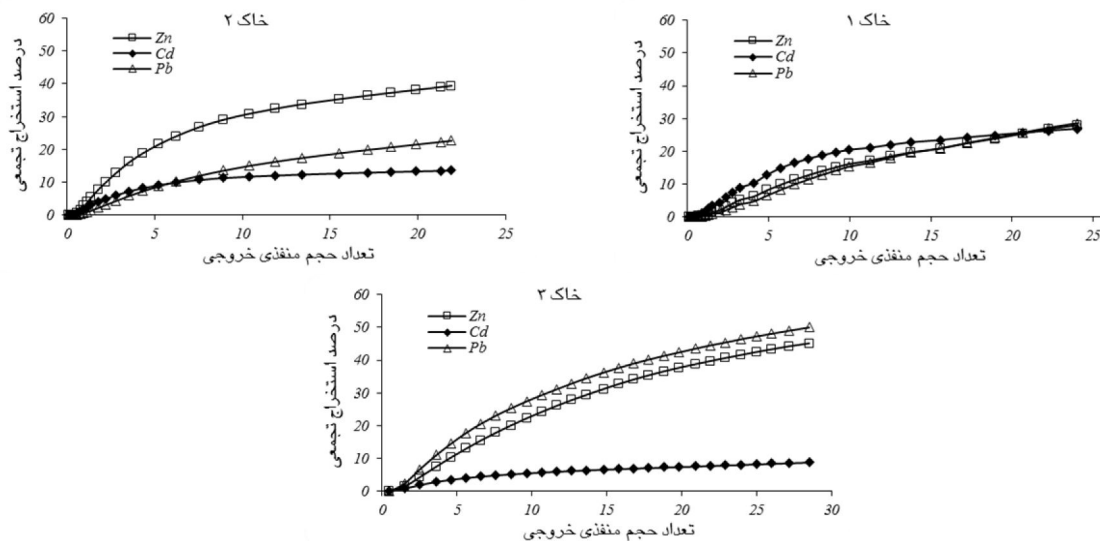


شکل ۲. اثر محلول زمینه بر استخراج Zn، Cd و Pb با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA در روش ستونی پیوسته (خاک شماره ۲)

جریان در مواقعی که از استخراج کننده‌هایی مانند EDTA استفاده می‌شود، دارد. در تحقیق حاضر به دلیل pH بالای خاک در طی استخراج امکان جذب EDTA توسط ذرات خاک وجود نداشت. تایالاکوماران (۲۸) برخلاف هیل و همکاران (۱۴)، کدزیورک و بورگ (۱۵) و سان و همکاران (۲۷) به دلیل استفاده از کلسیم بروماید به عنوان ردیاب بی اثر با غلظت برابر با EDTA هیچ گونه کاهش هدایت هیدرولیکی خاک را گزارش نکردند. البته کدزیورک و بورگ (۱۵) EDTA را همراه با محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات سدیم به کار بردند که احتمالاً به دلیل قدرت یونی پایین و نقش سدیم در تشدید پراکنش خاک، کاهش هدایت هیدرولیکی اجتناب ناپذیر بود.

رسم مقادیر درصد استخراج تجمعی Zn، Cd و Pb در مقابل تعداد حجم منغذی خروجی طی روش استخراج ستونی پیوسته برای سه نمونه خاک در شکل ۳ نشان داده شده است. آبشویی به روش ستونی پیوسته مقدار کل سه فلز سنگین خاک‌های ۱، ۲ و ۳ را به ترتیب از ۵۵/۸ به ۳۹/۵، از ۱۰/۵ به ۶/۷ و از ۸۰/۶ به ۴۴/۵ میلی مول بر کیلوگرم خاک خشک کاهش داد. بدین ترتیب در خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۲۹، ۳۶ و ۴۵ درصد کل سه فلز سنگین رهاسازی گردید. فقط در مورد Pb، با افزایش غلظت فلز سنگین خاک، درصد رهاسازی به صورت خطی افزایش یافت. این درحالی است که غلظت Pb در این خاک‌ها به طور متوسط فقط حدود یک بیستم غلظت Zn است. همچنین، نسبت مولی کل سه فلز رهاسازی شده به

گذر هفت حجم منغذی (۱۸۰۰ میلی لیتر)، ادامه جریان محلول استخراج کننده از ستون خاک میسر نشد ولی در حالت استفاده از محلول زمینه (شکل ۲-ب)، جریان ادامه یافت. هر چند درصد استخراج تجمعی در یک حجم منغذی معین در هر دو حالت تقریباً یکسان بود که مغایر نتایج کدزیورک و بورگ (۱۵) است. به نظر می‌رسد که کاهش هدایت هیدرولیکی در ستون‌های خاک این محققان زودتر اتفاق افتاده است. در ستون خاک شماره ۲، هر حجم منغذی معادل ۲۶۰ میلی لیتر محلول بود. هیل و همکاران (۱۴)، کدزیورک و بورگ (۱۵) و سان و همکاران (۲۷) نیز در استخراج فلزات سنگین خاک‌های آلوده با استفاده از EDTA با مشکل فوق‌الذکر مواجه شدند. این محققان کاهش قدرت یونی محلول شوینده (۱۵) و تولید حباب‌های گاز دی‌اکسیدکربن (۱۴) را عامل کاهش هدایت هیدرولیکی خاک گزارش کردند. برای جلوگیری از این مشکل برخی از محققان از نمک Na_2CaEDTA به جای $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ استفاده کردند (۲۹). در تحقیق حاضر برای افزایش قدرت یونی محلول و نیز جلوگیری از انحلال کربنات کلسیم از محلول زمینه نیترات کلسیم استفاده شد. به طوری که در شکل ۲-ب دیده می‌شود با لحاظ کردن محلول زمینه استخراج فلزات سنگین از خاک شماره ۲ تا ۲۲ حجم منغذی ادامه یافت. معمولاً در آزمایشات ستونی علاوه بر جذب شونده و استخراج کننده از یک ردیاب بی اثر (inert tracer) به منظور بررسی ابقاء استخراج کننده توسط ذرات خاک استفاده می‌شود که گویا نقش مهمی در استمرار



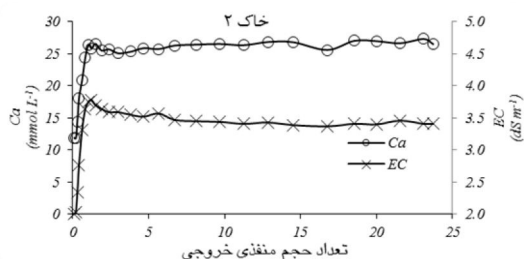
شکل ۳. منحنی‌های استخراج تجمعی Zn، Cd و Pb با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پیوسته در سه خاک

مقادیر درصد استخراج تجمعی فلزات سنگین با آبشویی پیوسته در سه نمونه خاک به صورت زیر است:

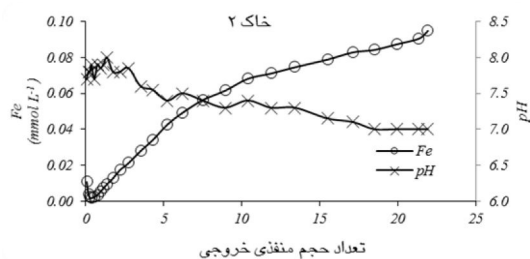
| | |
|----------------------------------|-------|
| Zn (29%) Pb (30%) Cd (27%) | خاک ۱ |
| Zn (39%) > Pb (23%) > Cd (13.5%) | خاک ۲ |
| Pb (52%) > Zn (45%) >> Cd (9.5%) | خاک ۳ |

به طوری که ملاحظه می‌شود کارایی استخراج هر سه فلز سنگین در خاک ۱ تقریباً یکسان بود. به علاوه، کارایی استخراج Cd در خاک ۱ تقریباً مشابه Zn و Pb، در خاک ۲ کمتر از این دو فلز و در خاک ۳ خیلی کمتر بود. همچنین، در خاک‌های ۲ و ۳ بیشترین کارایی استخراج به ترتیب مربوط به Zn و Pb بود. نسبت مولی EDTA به کل فلزات سنگین در خاک‌های آلوده ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۱، ۵/۴ و ۰/۷ می‌باشد. لذا، به دلیل عدم وجود محدودیت غلظت EDTA برای کمپلکس کردن فلزات سنگین در خاک ۱ کارایی استخراج هر سه فلز یکسان می‌باشد که توسط زو و همکاران (۳۴) و سان و همکاران (۲۷) برای روش پیمانه‌ای گزارش شده است. سان و همکاران (۲۷) مشاهده چنین حالتی را برای روش ستونی پالسی گزارش کرده‌اند. وجود محدودیت غلظت EDTA برای کمپلکس کردن فلزات سنگین در خاک ۳ سبب تبعیت کارایی استخراج از ثابت

EDTA افزوده شده در این خاک‌ها به ترتیب ۰/۱۶۳، ۰/۰۳۸ و ۰/۳۶ بود. به طوری که ملاحظه می‌شود علیرغم این که مقدار EDTA افزوده شده به خاک‌ها بیشتر (در خاک ۲ خیلی بیشتر) از مجموع مقدار سه فلز Zn، Cd و Pb بود، ولی هنوز مقدار زیادی از این سه فلز در خاک باقی مانده است. یکی از دلایل این امر استفاده از خاک‌های به طور طبیعی آلوده شده به جای خاک‌های آلوده شده در آزمایشگاه می‌باشد. واسی و همکاران (۳۵) در خاک‌های به طور مصنوعی آلوده شده به طور متوسط ۹۶ درصد از Pb را با EDTA حذف کردند. همچنین، گزارش شده است که مقدار باقیمانده در روش ستونی به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از روش پیمانه‌ای است (۲۴). برخی محققان کارایی بیشتر روش پیمانه‌ای در مقایسه با روش ستونی را گزارش کرده‌اند (۳ و ۴). در روش پیمانه‌ای احتمالاً به دلیل متلاشی شدن خاکدانه‌ها، EDTA این امکان را پیدا می‌کند که فلزات سنگین به سختی پیوند شده غیر قابل دسترس را نیز رهاسازی نماید، در حالی که در روش ستونی چنین امکانی وجود ندارد (۲۸). به عبارت دیگر، در روش ستونی به دلیل عدم نفوذ EDTA به درون خاکدانه‌ها یا منافذ ریز، رهاسازی فلزات سنگین به طور قابل ملاحظه‌ای کمتر صورت می‌گیرد. مقایسه



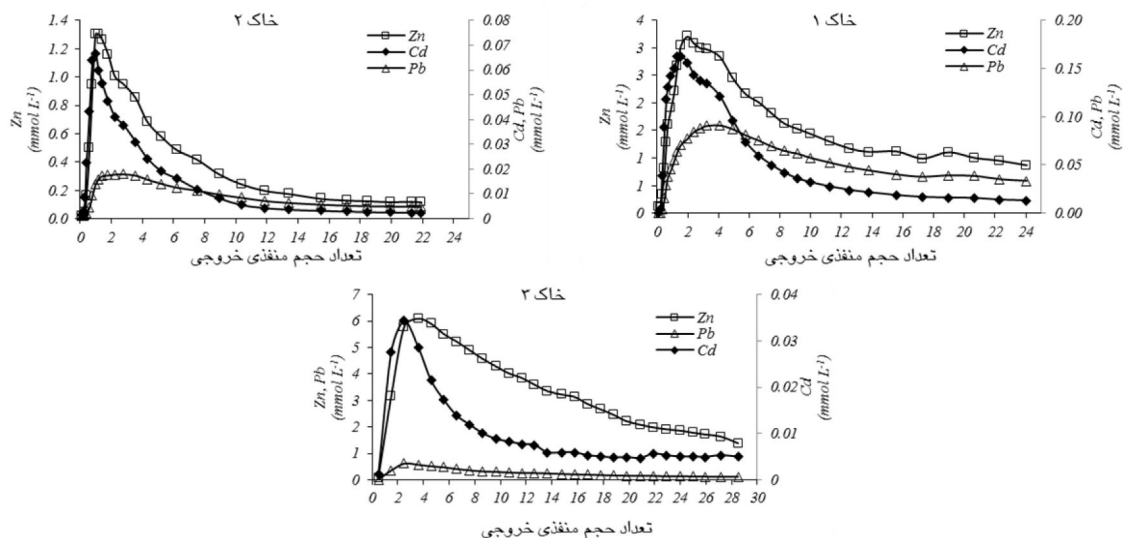
شکل ۵. تغییرات pH و غلظت آهن در روش آبشویی ستونی ستونی پیوسته با استفاده از EDTA ۰/۰۱ مولار در خاک ۲



شکل ۴. تغییرات EC و غلظت کلسیم در روش آبشویی پیوسته با استفاده از EDTA ۰/۰۱ مولار در خاک ۲

همان‌طور که ملاحظه می‌شود کارایی استخراج فلزات سنگین در خاک شماره ۲ بیشتر از خاک ۱ و کمتر از خاک ۳ است. علاوه بر این، pH این خاک در حین استخراج، برخلاف دو خاک دیگر، یک واحد کاهش یافت. لذا، انتظار می‌رود با توجه به حضور قابل ملاحظه فلزات سنگین خاک‌ها در جزء کربناتی، رهاسازی فلزات از این جزء بیشتر انجام شود. یو و کلاراپ (۳۷) نیز گزارش کردند که کارایی استخراج فلزات سنگین با EDTA به‌ویژه در دقایق اولیه به شدت تابع pH است. شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب تغییرات غلظت کلسیم و EC و نیز تغییرات غلظت آهن و pH در مقابل حجم محلول خروجی را در خاک شماره ۲ نشان می‌دهند. به طوری که ملاحظه می‌شود، با کاهش pH، غلظت Ca و Fe و نیز EC افزایش یافت. غلظت Ca در حجم منفذی ۱ به حدود ۲۵ میلی مول بر لیتر و غلظت Fe در حجم منفذی ۲۲ به حدود ۰/۱ میلی مول بر لیتر رسید. ثابت پایداری کمپلکس EDTA و Fe ($\log K^{Fe} = 25/1$) خیلی بزرگ‌تر از ثابت پایداری کمپلکس EDTA و Ca ($10/59$) است. از طرف دیگر، غلظت Ca در طی فرایند استخراج حداقل ۲۵ برابر غلظت Fe است. لذا، به نظر می‌رسد که تشکیل کمپلکس‌های EDTA با Ca و Fe نقش مهمی در کاهش کارایی استخراج فلزات سنگین از خاک ۲ داشته باشد (۹). تسانگ و همکاران (۳۱) مجموع مقدار Fe، Al و Ca استخراج شده از خاک را معادل میزان آلودگی خاک به Cu گزارش کردند. گستم و برموند (۱۲) مشاهده کردند که وقتی مازاد غلظت EDTA در مقابل غلظت فلزات سنگین خاک

پایداری کمپلکس‌های EDTA با فلزات سنگین ($Pb > \log K^{Zn}$) $\log K^{Cd}$ گردید. گرچه به دلیل غلظت خیلی بیشتر Zn در مقایسه با Pb، تفاوت کارایی استخراج این دو فلز خیلی متفاوت نبوده و به علاوه به دلیل غلظت خیلی بیشتر Zn در مقایسه با Cd، کارایی استخراج این دو فلز خیلی متفاوت بود. در خاک ۲ مازاد قابل ملاحظه EDTA در مقابل کل فلزات سنگین وجود دارد. اندازه‌گیری pH محلول خروجی این خاک در طی استخراج نشان داد که pH از حدود ۸ به ۷ کاهش یافت، در حالی که در دو خاک دیگر از ابتدا در حدود ۸ ثابت باقی ماند. به طوری که نتایج جزءبندی فلزات سنگین خاک‌ها نشان داد حدود ۵۰ درصد از Zn در خاک ۲ در جزء باقیمانده موجود بوده و کاهش pH نقش مهمی در رهاسازی Zn از این جزء داشته است. دیپالما و مکوزی (۷) نیز گزارش کردند که رهاسازی Zn از خاک به شدت وابسته به pH بود. همچنین، زو و همکاران (۳۸) نشان دادند که حذف Zn، برخلاف Pb، با افزایش pH محلول EDTA به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت. کریپتچیکووا و همکاران (۱۷) نیز برخلاف آنچه از توالی ثابت پایداری EDTA با فلزات سنگین انتظار می‌رود ($\log K^{Cu} > \log K^{Pb} > \log K^{Zn}$) ترتیب $Pb > Zn > Cu$ را برای کارایی استخراج مشاهده کردند. این محققان علت را به وجود Pb در جزء‌هایی که این فلز را در مقایسه با سایر فلزات با سختی بیشتری به خاک متصل می‌کند، نسبت دادند. کانی‌های پیرومورفیت زیست‌فراهمی Pb را در خاک به شدت کاهش می‌دهند (۶). وانگ و همکاران (۳۴) نیز ترتیب کارایی استخراج $Cd > Zn > Cu > Pb$ را گزارش کردند.



شکل ۶. تغییرات غلظت Zn، Cd و Pb با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پیوسته در سه خاک

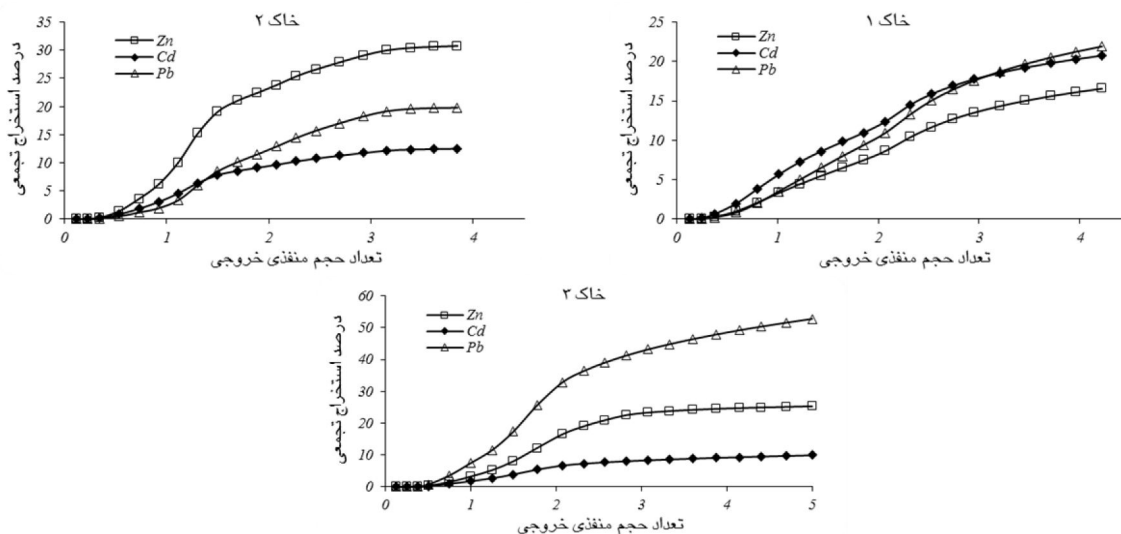
به‌طور کلی کارایی استخراج فلزات سنگین در خاک‌هایی که به‌طور طبیعی آلوده هستند کمتر از خاک‌هایی است که به‌طور مصنوعی آلوده شده‌اند (۲).

منحنی‌های رخنه استخراج فلزات سنگین

رسم مقادیر غلظت فلزات Zn، Cd و Pb در مقابل تعداد حجم منفذی خروجی طی روش استخراج ستونی پیوسته برای سه خاک در شکل ۶ ارائه شده است. در ستون خاک‌های شماره ۱، ۲ و ۳ حجم منفذی به ترتیب معادل ۲۳۷، ۲۶۰ و ۲۰۰ میلی‌لیتر بود.

مدت زمان تماس محلول EDTA با خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب حدود ۱۵/۵، ۲۶/۵ و ۳۱ ساعت بود. نتایج ارتباط مستقیمی بین درصد استخراج فلزات سنگین خاک‌های ۱، ۲ و ۳ (به ترتیب ۲۹، ۳۶ و ۴۵ درصد) و مدت زمان تماس محلول EDTA را نشان می‌دهد. کدزیورک و همکاران (۱۶) نیز گزارش کردند که کارایی استخراج فلزات سنگین از خاک‌های آلوده توسط EDTA به شدت تابع مدت زمان تماس محلول EDTA (یا به عبارت دیگر سرعت جریان)، غلظت EDTA و ویژگی‌های هیدرودینامیکی خاک است. همان‌طور که شکل ۶

وجود دارد، کارایی رهاسازی فلزات مستقل از pH و حتی مستقل از نوع خاک و نوع فلز است. برعکس، وقتی محدودیت غلظت EDTA وجود دارد، کارایی استخراج فلزات تابع pH، درجه آلودگی خاک و نوع کاتیون رقابت کننده خواهد بود. لذا، با توجه به مازاد غلظت EDTA در خاک ۲ و علیرغم کاهش pH و پایین بودن درجه آلودگی خاک، کارایی استخراج فلزات سنگین پایین بود. واسی و همکاران (۳۵) نیز گزارش کردند که پالایش خاک‌های با درجه آلودگی پایین دشوار است، زیرا فلزات سنگین در مکان‌های با بیشترین انرژی جذبی نگهداری می‌شوند و رهاسازی آنها مستلزم استفاده از غلظت‌های زیاد EDTA است. به طوری که ملاحظه می‌شود خاک شماره ۳ با بیشترین درجه آلودگی بالاترین کارایی استخراج فلزات سنگین را نشان داد. بارونا و همکاران (۲) نیز با استفاده از محلول ۰/۰۵ مولار EDTA در pH خنثی، کارایی استخراج پایینی را برای فلزات سنگین خاک گزارش کردند. آنان این امر را به توزیع فلزات سنگین در فازهای جامد متعدد خاک نسبت دادند. با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق، Cd از بیشترین تنوع توزیع در بین جزءهای مختلف خاک‌های مورد بررسی برخوردار بود و حداقل کارایی استخراج را نیز نشان داد. گرچه



شکل ۷. منحنی‌های استخراج تجمعی Zn، Cd و Pb با محلول ۰/۲ مولار EDTA (pH=۸) (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پالسی در سه خاک

وضعیت حد واسطی نیز برای رهاسازی Zn در خاک‌های آلوده مورد بررسی مشاهده می‌شود.

آزمایشات ستونی پالسی

منحنی‌های استخراج فلزات سنگین

ترسیم مقادیر درصد استخراج تجمعی فلزات Zn، Cd و Pb با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA (pH=۸) طی استخراج ستونی پالسی برای ۳ نمونه خاک در شکل ۷ نشان داده شده است. آبشویی به روش ستونی پالسی مقدار کل فلزات سنگین خاک‌های ۱، ۲ و ۳ را به ترتیب از ۵۵/۸ به ۴۶/۴، از ۱۰/۵ به ۷/۵ و از ۸۰/۶ به ۵۹ میلی مول بر کیلوگرم خاک (بر حسب جرم خاک خشک) کاهش داد. بدین ترتیب در خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب ۱۷، ۲۹ و ۲۷ درصد کل سه فلز سنگین Zn، Cd و Pb رهاسازی شده است. در مورد Pb، رابطه خطی درصد استخراج و غلظت فلز سنگین در روش آبشویی پالسی نیز دیده می‌شود. همچنین، نسبت مولی کل سه فلز رهاسازی شده به EDTA افزوده شده در این خاک‌ها به ترتیب ۰/۱۶۵، ۰/۰۵۳ و ۰/۳۸ بود. مقایسه مقادیر درصد استخراج تجمعی فلزات سنگین در سه نمونه خاک به صورت زیر بود:

نشان می‌دهد ترتیب حجم منفذی (PV) و نیز غلظتی که در آن اوج استخراج Zn، Cd و Pb در سه خاک اتفاق افتاده به صورت زیر بود:

$$\text{Cd (PV=۱/۵, ۰/۱۶ mmol L}^{-1}\text{)} < \text{Zn (PV=۲, ۳/۲ mmol L}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Pb (PV=۴, ۰/۰۹ mmol L}^{-1}\text{)} < \text{Zn}$$

خاک ۱ :

$$\text{Cd (PV=۱, ۰/۰۶ mmol L}^{-1}\text{)} < \text{Zn (PV=۱, ۱/۳ mmol L}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Pb (PV=۲/۷, ۰/۰۱۷ mmol L}^{-1}\text{)} < \text{Zn}$$

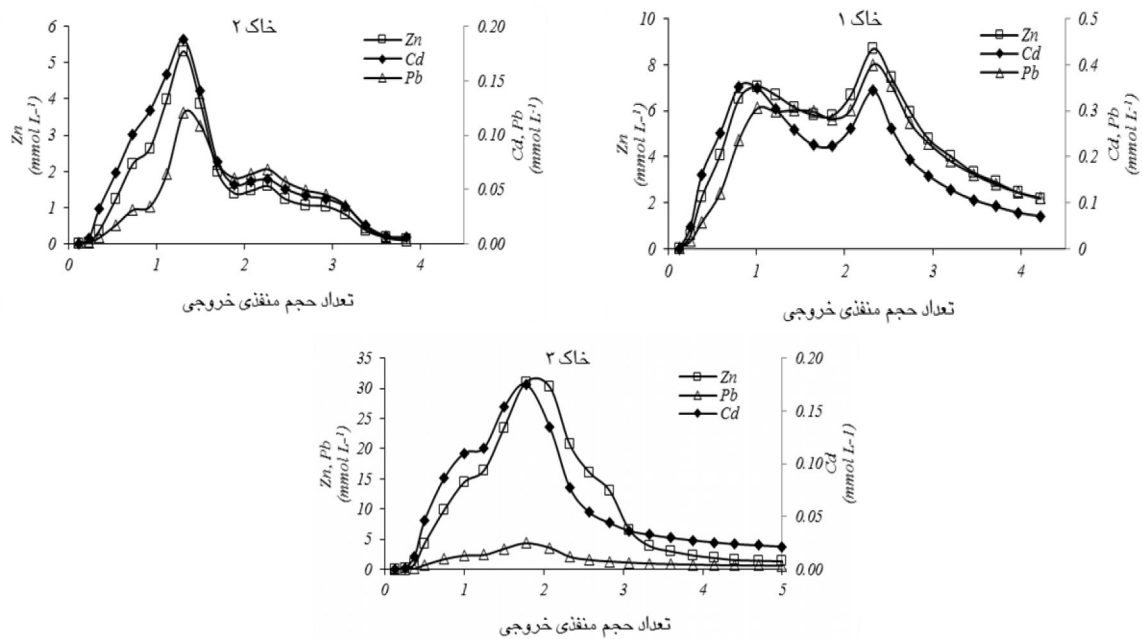
خاک ۲ :

$$\text{Cd (PV=۲/۵, ۰/۰۳ mmol L}^{-1}\text{)} < \text{Zn (PV=۲/۵, ۰/۰۶ mmol L}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Pb (PV=۳/۶, ۰/۰۶ mmol L}^{-1}\text{)} < \text{Zn}$$

خاک ۳ :

به طوری که ملاحظه می‌شود رهاسازی فلزات سنگین دارای دو فاز سریع و کند می‌باشد. فاز سریع برای سه فلز Zn، Cd و Pb به ترتیب در خاک ۱ حدود ۶۰، ۵۰ و ۱۳۰ دقیقه، در خاک ۲ حدود ۸۵، ۸۵ و ۲۷۰ دقیقه و در خاک ۳ حدود ۲۶۰، ۱۵۵ و ۱۹۰ دقیقه به طول انجامید. خروج Cd در هر سه خاک به سرعت به اوج رسیده و سریعاً نیز کاهش یافت. نتایج جزءبندی فلزات سنگین در خاک‌ها نشان می‌دهد که Cd بیشتر از دو فلز دیگر در جزء تبادلی حضور دارد. لذا، Cd جزء تبادلی به سرعت با EDTA کمپلکس شده و رهاسازی می‌شود. در نقطه مقابل Pb قرار دارد که به کندی از خاک‌ها رهاسازی می‌شود.



شکل ۸. تغییرات غلظت Zn، Cd و Pb با محلول ۰/۲ مولار EDTA (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پالسی در سه خاک

منحنی‌های رخنه در استخراج ستونی پالسی

رسم مقادیر غلظت فلزات Zn، Cd و Pb در مقابل حجم محلول خروجی طی روش استخراج ستونی پالسی برای سه خاک در شکل ۸ ارائه شده است. مدت زمان تماس محلول EDTA با خاک‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب حدود ۸/۵، ۲۱/۳ و ۸/۳ ساعت بود. ترتیب حجم منفذی (PV) و نیز غلظتی که در آن اوج استخراج Zn، Pb و Cd در سه خاک اتفاق افتاده به صورت زیر بود:

$$\text{Cd (PV=0/8, } 0/35 \text{ mmol L}^{-1}\text{)} < \text{Zn (PV=1, } 7 \text{ mmol L}^{-1}\text{)}$$

$$< \text{Pb (PV=2/3, } 0/4 \text{ mmol L}^{-1}\text{)} \quad \text{خاک ۱}$$

$$\text{Cd (PV=1/3, } 0/18 \text{ mmol L}^{-1}\text{)} < \text{Zn (PV=1/3, } 5/3 \text{ mmol L}^{-1}\text{)}$$

$$< \text{Pb (PV=1/3, } 0/12 \text{ mmol L}^{-1}\text{)} \quad \text{خاک ۲}$$

$$\text{Cd (PV=1/8, } 0/17 \text{ mmol L}^{-1}\text{)} < \text{Zn (PV=1/8, } 3/1 \text{ mmol L}^{-1}\text{)}$$

$$< \text{Pb (PV=1/8, } 4/3 \text{ mmol L}^{-1}\text{)} \quad \text{خاک ۳}$$

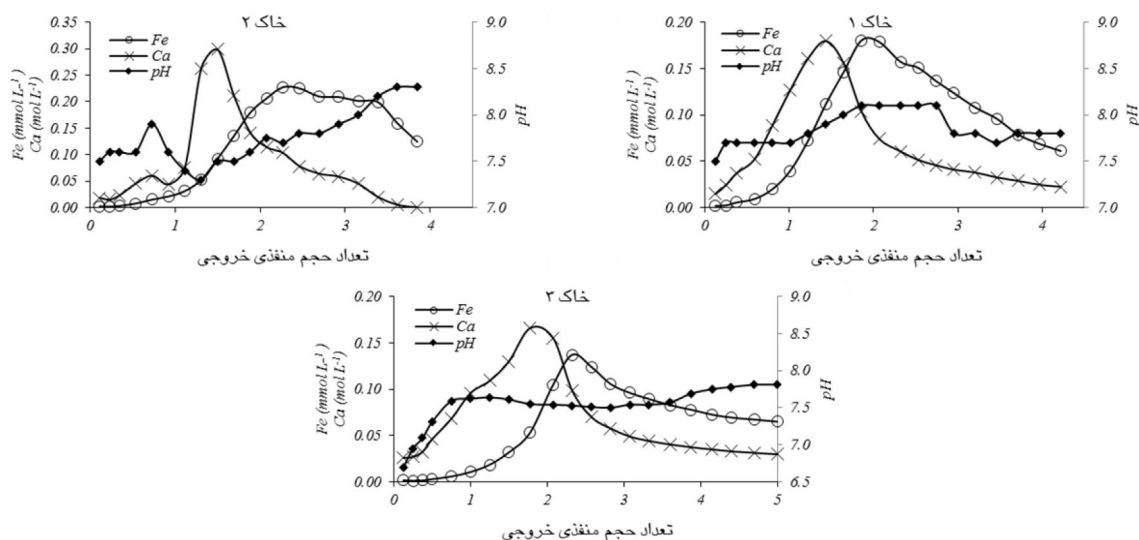
منحنی‌های رخنه سه خاک متفاوت بودند. درحالی‌که سان و همکاران (۲۷) گزارش کردند که این منحنی‌ها در روش آبشویی پالسی برای خاک‌های مختلف بسیار شبیه یکدیگر

$$\text{Pb (22\%)} < \text{Cd (21\%)} < \text{Zn (16/5\%)} \quad \text{خاک ۱}$$

$$\text{Zn (31\%)} > \text{Pb (20\%)} > \text{Cd (12/5\%)} \quad \text{خاک ۲}$$

$$\text{Pb (53\%)} > \text{Zn (25\%)} > \text{Cd (10\%)} \quad \text{خاک ۳}$$

همانند روش ستونی پیوسته مشابهت درصد خروج فلزات سنگین در خاک ۱ بیش از دو خاک دیگر بود. به علاوه، Zn و Pb به ترتیب بیشترین درصد خروج فلز سنگین را در خاک‌های ۲ و ۳ به خود اختصاص دادند که با نتایج روش ستونی پیوسته مطابقت دارد. افزایش pH محلول EDTA در روش پالسی در مقایسه با روش پیوسته، کاهش شدیدی را در درصد استخراج جمعی فلزات سنگین ایجاد نکرد. علت را می‌توان در تغییر تقدم فلزات برای کمپلکس شدن با EDTA جستجو کرد. گزارش شده است که EDTA در pH‌های اسیدی Fe و در pH‌های قلیایی Pb و Zn را ترجیح می‌دهد (۳۲). با این حال، افزایش pH، تمایل به هیدرولیز فلزات افزایش یافته و ثابت پایداری کمپلکس EDTA با فلزات کاهش می‌یابد (۲۲). برآیند این دو عامل تفاوت درصد استخراج جمعی فلزات سنگین به دو روش را کاهش می‌دهد.



شکل ۹. تغییرات غلظت Fe، Ca و pH با محلول ۰/۲ مولار EDTA (در محلول زمینه ۰/۰۱ مولار نیترات کلسیم) در روش ستونی پالسی در سه خاک

با منحنی رخنه کلسیم، آهن و فسفر متفاوت بودند.

مقایسه روش های استخراج پیوسته و پالسی (نتیجه گیری کلی)

همان طور که ذکر گردید برای استمرار جریان محلول شوینده در روش ستونی پیوسته از محلول زمینه نیترات کلسیم و در روش ستونی پالسی، علاوه بر آن از تنظیم pH محلول شوینده (pH=۸) استفاده گردید. متوسط کارایی استخراج دو فلز Cd و Pb در روش های پیوسته و پالسی تقریباً یکسان بود. در حالی که، کارایی استخراج Zn در روش ستونی پیوسته به طور متوسط حدود ۱۳ درصد بیشتر از روش ستونی پالسی بود. به عبارت دیگر، در مورد Zn آبشویی پیوسته با غلظت کمتر EDTA مؤثرتر از یکبار آبشویی با غلظت بیشتر EDTA بود. علت این امر می تواند pH کمتر محلول شوینده (EDTA) در روش پیوسته (pH=۴/۶) در مقایسه با روش پالسی (pH=۸) باشد. همچنین، غلظت آهن و کلسیم در روش آبشویی پالسی به ترتیب حدود ۲ و ۱۰ برابر بیشتر از روش آبشویی پیوسته بود. لذا، رقابت این فلزات با Zn، Cd، Pb برای کمپلکس شدن با EDTA، در آبشویی پالسی بیشتر از آبشویی پیوسته بوده

بودند. در خاک شماره ۱ منحنی رخنه فلزات سنگین دارای دو نقطه اوج استخراج بود که می تواند به دلیل کاهش و سپس افزایش سرعت جریان محلول عبوری باشد. شکل ۹ به ترتیب تغییرات غلظت کلسیم، تغییرات غلظت آهن و pH در مقابل حجم محلول خروجی را در هر سه خاک نشان می دهد. در خاک شماره ۱، اوج استخراج کلسیم و آهن به ترتیب در حجم های منفذی ۱/۴ و ۱/۸ اتفاق افتاد. در خاک شماره ۲، اوج استخراج کلسیم در حجم منفذی ۱/۵ و اوج استخراج آهن در حجم منفذی ۲/۳ مشاهده شد. در خاک شماره ۳، اوج استخراج کلسیم و آهن به ترتیب در حجم های منفذی ۱/۸ و ۲/۳ رخ داد. به طوری که ملاحظه می شود در هر سه خاک اوج استخراج کلسیم زودتر از اوج استخراج آهن اتفاق افتاده است. تسانگ و همکاران (۳۰) نیز گزارش کردند که برای تشکیل کمپلکس بین EDTA و فلز، فراهمی فلز بیش از ثابت پایداری کمپلکس حائز اهمیت است. در هر سه خاک منحنی های رخنه فلزات سنگین با منحنی های رخنه کلسیم و آهن متفاوت بودند. نقاط اوج منحنی های رخنه کلسیم قبل از فلزات سنگین و نقاط اوج منحنی های رخنه آهن بعد از فلزات سنگین قرار داشتند. سان و همکاران (۲۷) نیز گزارش کردند که منحنی رخنه فلزات سنگین

حجمی از محلول EDTA که قرار بود در روش پیوسته از ستون خاک عبور داده شود، به دلیل کاهش هدایت هیدرولیکی میسر نشد و لذا این امر منجر به کاهش درصد استخراج فلزات سنگین گردید. به‌طور کلی، الگوی استخراج فلزات سنگین از خاک‌های آلوده نه تنها به نوع خاک (برای مثال غلظت کل فلزات سنگین) بلکه به روش استخراج (برای مثال pH محلول شوینده) نیز وابسته است.

است (۹). با توجه به متوسط pH محلول خروجی روش‌های پیوسته (pH=۷/۹۲) و پالسی (pH=۷/۶۹)، به نظر می‌رسد که کاهش pH بیشتر به نفع استخراج آهن و کلسیم بوده است تا استخراج Cd، Zn و Pb. سان و همکاران (۲۷) در تحقیقات خود به این نتیجه رسیدند که کارایی روش ستونی پالسی در استخراج این سه فلز بیشتر از روش ستونی پیوسته بود. علت تناقض ممکن است آن باشد که در بررسی این محققان عبور

منابع مورد استفاده

- Allison, L. E. and C.D. Moodie. 1965. Carbonate. PP. 1379-1400. In: Black C.A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 2, American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Barona, A., I. Aranguiz and A. Elias. 2001. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures. Environ. Pollut. 113:79-85.
- Chaiyaraksa, C. and N. Sriwiriyanuphap. 2003. Column washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of Na₂S₂O₅ and Na₂EDTA. Thammasat Int. J. Sci. Tech. 8: 1-10.
- Chaiyaraksa, C. and N. Sriwiriyanuphap. 2004. Batch washing of cadmium from soil and sludge by a mixture of Na₂S₂O₅ and Na₂EDTA. Chemosphere 56: 1129-1135.
- Chapman, H. D. 1965. Cation exchange capacity. PP. 891-901. In: Black C. A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 2, American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Cotter-Howells J.1996. Lead phosphate formation in soils. Environ. Pollut. 93 :-9-16.
- Di Palma, L. and R. Mecozzi. 2007. Heavy metals mobilization from harbor sediments using EDTA and citric acid as chelating agents. J. Hazard. Mater. 147: 768-775.
- Elliott, H. A., J. H. Linn and G. A. Shields. 1989. Role of Fe in extractive decontamination of Pb polluted soils. Hazard. Waste Hazard. Mater. 6: 223-229.
- Finzger, N. and D. Lestan. 2007. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. Chemosphere. 66:824-832.
- Forster, U. and G. T. W. Wittman. 1981. Metal Pollution in the Aquatics Environment. Springer-Verlag. Berlin.
- Gee, G.W. and D.Or .2002. Particle-size analysis. PP. 255-293. In: Dane J.H. and Topp G. C. (Eds.), Methods of soil analysis, Part 4, American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Ghestem, J. B. and A. Bermond.1998. EDTA extractability of trace metals in polluted soils: a chemical-physical study. Environ. Technol. 19: 409-416.
- Hauser, L., S .Tandy, R. Schulin and B .Nowack. 2005. Column extraction of heavy metals from soils using the biodegradable chelating agent EDDS. Environ. Sci. Tech. 39: 6819-6824.
- Heil, D. M., Z.Samani, A. T. Hanson and B. Rudd. 1999. Remediation of lead contaminated soil by EDTA. I. Batch and column studies. Water Air Soil Pollut. 113: 77-95.
- Kedziorek, M. A. M. and A. C. M. Bourg. 2000. Solubilization of lead and cadmium during the percolation of EDTA through a soil polluted by smelting activities. J. Contam. Hydrol. 40: 381-392.
- Kedziorek, M. A. M., A. Dupuy, A.C.M. Bourg and F.Compe`re. 1998. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA: laboratory column modeled with a non-equilibrium solubilization step. Environ. Sci. Technol. 32: 1609-1614.
- Kirpichtchikova, T. A., A.Manceau, L. Spadini, F. Panfili, M. A. Marcus and T. Jacquet. 2006. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling. Geochimica et Cosmochimica Acta. 70: 2163-2190.
- Klute, A. and C. Dirksen. 1986. Hydraulic conductivity and diffusivity: laboratory methods. PP. 687-734. In: Klute A. (Ed.), Methods of Soil Analysis, Part 1, American Society of Agronomy, Madison, WI.
- Lim, T. T., P. C.Chui and K. H.Ghoh. 2005. Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil. Chemosphere 58:1031-1040.
- Nelson, D. W. and L. E. Sommers. 1996. Total Carbon, Organic Carbon and Organic Matter. PP. 961-1010. In: Sparks D.L. (Ed.), Methods of Soil Analyses. Part 3. American Society of Agronomy, Madison, WI.

21. Papassiopi, N., S.Tambouris and A. Kontopoulos. 1999. Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Water Air Soil Pollut.* 109: 1-15.
22. Peters, R. W.1999. Chelate extraction of heavy metals from contaminated soils. *J. Hazard. Mater.* 66:151- 210.
23. Richards, L.A. 1954. *Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils.* United States Department of Agriculture, Agriculture Handbook No. 60. Government Printing Office, Washington, DC.
24. Selim, H. M. and M. C. Amacher. 1996. *Reactivity and Transport of Heavy Metals in Soils.* Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
25. Skoog, D. A., D. M. West, and F. J., Holler, 1988. *Fundamentals of Analytical Chemistry, 5th Edition,* Saunders College Publishing, New York.
26. Sposito, G., L. J. Lund and A. C. Chang. 1982. Trace metal chemistry in arid-zone fields soil amended with sewage sludge. 1. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46: 260-264.
27. Sunn, B., F. J. Zhao, E. Lombi and S. P. McGrath. 2001. Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA. *Environ. Pollut.* 113:111-120.
28. Thayalakumaran, T. 2002. EDTA-enhanced transport of copper from contaminated soil and its implications. PhD Thesis, Soil Science, Massey University, New Zealand.
29. Theodoratos, P., N. Papassiopi, T. Georgoudis and A.Kontopoulos.1999. Selective removal of lead from calcareous polluted soils using the Ca-EDTA salt. *Water Air and Soil Pollut.* 122:351–368.
30. Tsang, D. C. W., I. M. C. Lo and K. L. Chan. 2007a. Modeling the transport of metals with rate-limited EDTA-promoted extraction and dissolution during EDTA-flushing of copper-contaminated soils. *Environ. Sci. and Technol.* 41:3660-3667.
31. Tsang, D. C. W., W.Zhang and I. M. C. Lo.2007b. Copper extraction effectiveness and soil dissolution issues of EDTA-flushing of artificially contaminated soils. *Chemosphere* 68:234-243.
32. Tsang, D. C. W., I. M. C. Lo and R. Y. Surampalli.2012. *Chelating Agents for Land Decontamination Technologies.* Published by American Society of Civil Engineers. Virginia, USA.
33. Voegelin, A., K.Barmettler and R. Kretzschmar. 2003. Heavy metal release from contaminated soils: comparison of column leaching and batch extraction results. *J. Environ. Qual.* 32: 865-875.
34. Wang X. H., Y. G. Liu , G. M. Zeng , C. H. Zhou , X. Li , T. Fan and M. Zuo. 2006. Extraction of heavy metals from contaminated soils with EDTA and their redistribution of fractions. *Huan Jing Ke Xue* 27-:1008-1012.
35. Wasay, S. A., S. F. Barrington and S.Tokunaga. 1998. Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents. *Environ. Technol.* 19: 369-379.
36. Wasay, S. A., W. J. Parker and P. J.Van Geel. 2001. Contamination of a calcareous soil by battery industry wastes. II. Treatment. *Can. J. Civil Eng.* 28: 349-354.
37. Yu, J., D. Klarup.1994. Extraction kinetics of copper, zinc, iron and manganese from contaminated sediment using disodium ethylenediaminetetraacetate. *Water Air Soil Pollut.* 75: 205–225.
38. Zou, Z., R.Qiu, W.Zhang, H.Dong, Z. Zhao, T. Zhang, X.WeI and X.Cai. 2009. The study of operating variables in soil washing with EDTA. *Environ. Pollut.* 157: 229–236.